



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0019254
(43) 공개일자 2019년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 51/52 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/0067 (2013.01)
H01L 51/0059 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0103765
(22) 출원일자 2017년08월16일
심사청구일자 2017년08월16일

(71) 출원인
코오롱인더스트리 주식회사
서울특별시 강서구 마곡동로 110(마곡동)
(72) 발명자
문정열
경기도 용인시 기흥구 언동로 193-26 102동 200
3호 (중동,삼정아파트)
구자람
경기도 하남시 신장로154번길 67 701호 (덕풍
동,라온빌)
(뒤편에 계속)
(74) 대리인
나승택

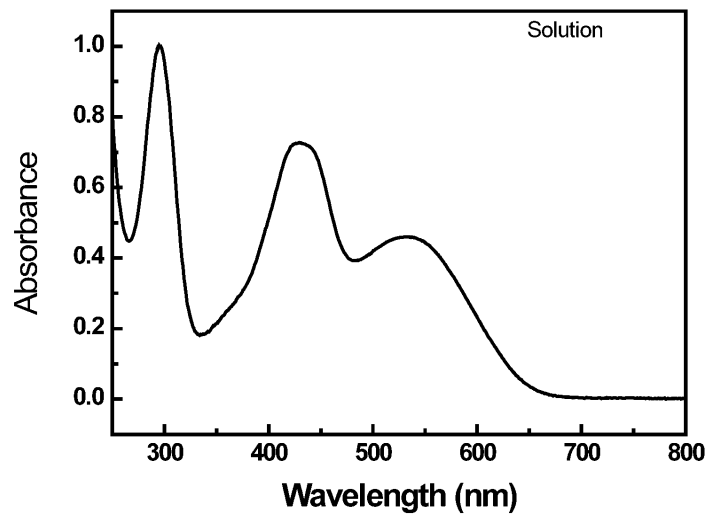
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자

(57) 요약

본 발명은 분자간 상호작용을 극대화할 수 있는 디스코틱 및 막대 형태의 p, n 타입 유도체를 포함하며, 인돌리논계 주쇄에 알코올 용매에 용해되는 아민기 구조를 갖는 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/5076 (2013.01)

H01L 51/5206 (2013.01)

(72) 발명자

송호준

충청남도 천안시 서북구 봉정로 366, 107동 402호
(두정동, 한성3차필하우스아파트)

이상국

경기도 용인시 수지구 상현로 119-6, 101동 1701호
(상현동, 상현마을 성우5차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415145624

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 반투명 유기태양전지 모듈을 적용한 에너지 발전용 윈도우 필름 제조 기술개발

기여율 1/1

주관기관 코오롱중앙기술원

연구기간 2016.10.01 ~ 2017.09.30

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함하는 전자 수송 재료 :

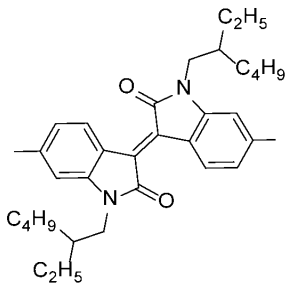
[화학식 I]



(상기 화학식 I에서,

상기 Ar은 하기 화학식 1로 표시되며,

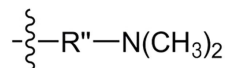
[화학식 1]



상기 L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 C6 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 고리, 또는 황(S) 원자 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로 방향족 고리이고,

상기 R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 표시되며,

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R''는 직접결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 지환족기, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴기이다.)

상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고, m이 2인 경우, 2개의 R은 동일하거나 상이할 수 있고, n이 2인 경우, 2개의 R'는 동일하거나 상이할 수 있다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 I에서,

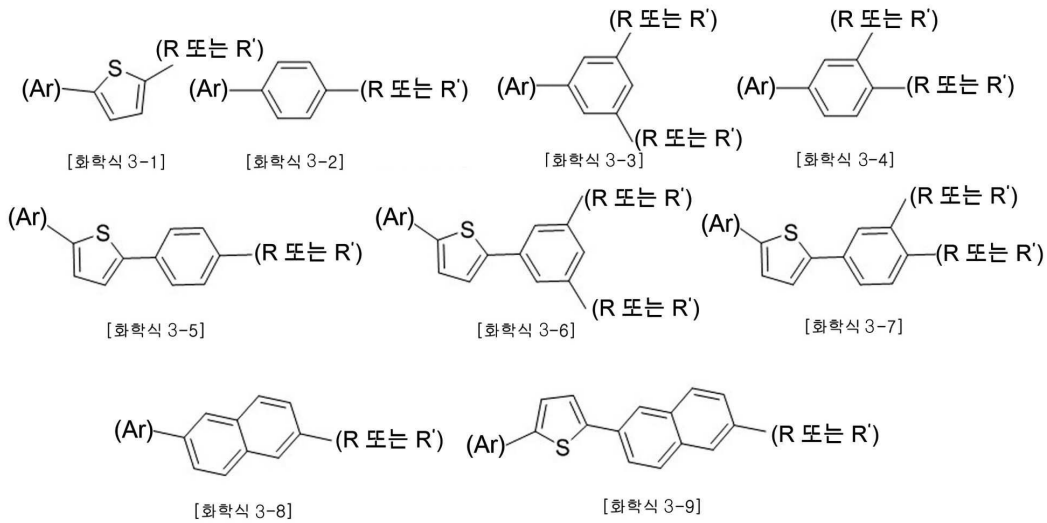
Ar은 원반상형 구조 또는 막대형 구조인 전자 수송 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 I에서,

L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 3-1 내지 3-9로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전자 수송 재료.



(상기 화학식 3-1 내지 3-9에서, (Ar)은 상기 화학식 I의 Ar에 결합되는 위치를 나타내고, (R 또는 R')는 상기 화학식 I의 R 또는 R'에 결합되는 위치를 나타낸다.)

청구항 4

제3항에 있어서,

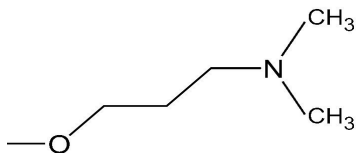
상기 화학식 I에서, L₁ 및 L₂는 모두 상기 화학식 3-2로 표시되는 것인 전자 수송 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 I에서, R 및 R'는 각각 하기 화학식 4로 표시되는 것인 전자 수송 재료.

[화학식 4]

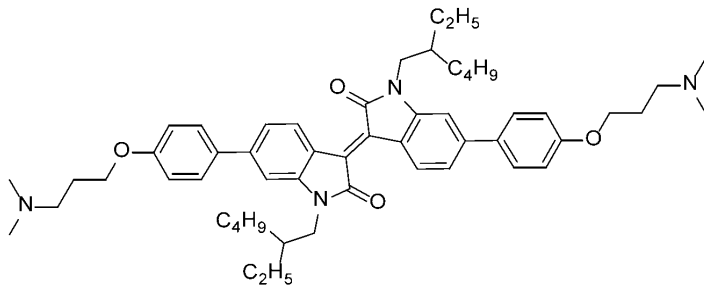


청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 I의 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 화합물인 전자 수송 재료.

[화학식 5]



청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 의한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 8

기관;

상기 기관 상에 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하며, 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 의한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기 박막층은 발광층 및 전자 수송층 중 적어도 하나의 층을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 양극은 인듐주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐아연산화물, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양극은 인듐주석산화물 상에 폴리티오펜계 전도성 고분자를 코팅한 것인 유기 전기 발광 소자.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 음극은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함하는 유기 전기 발광 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 분자간 상호작용을 극대화할 수 있는 디스코틱 및 막대 형태의 p, n 타입 유도체를 포함하며, 인돌리논계 주쇄에 알코올 용매에 용해되는 아민기 구조를 갖는 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수년 동안 디스플레이에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그 중 가장 주목받고 있는 분야가 유기 발

광 소자(Organic light-emitting diode, OLED)이다. OLED는 기존의 액정 표시 장치(Liquid crystal display, LCD)나 음극선관(Cathod ray tube, CRT)에 비해서 자체 발광 소자이기 때문에 백라이트(backlight)가 필요하지 않으며, 광시야각, 소비전력, 대조비 등에 있어서 우수한 특징을 가지고, 초경량·초박형으로 제조 가능하다는 장점이 있다.

- [0003] 또한, 이와 반대로 유기 광전변환현상(organic photovoltaic, OPV)은 태양광을 받은 유기활성층에서 광자가 전자(electron)와 정공(hole)으로 분리되어 엑시톤을 형성하고, 이는 전자 주게(donor)와 전자 받게(acceptor) 물질의 계면으로 이동하고, 각각의 LUMO 레벨의 차이에 의해 분리되어 전기를 생산할 수 있다.
- [0004] 이와 같은 전도성 유기물은 증착공정 및 용액 공정이 가능한데, 주로 저분자의 경우 증착 공정이 가능하며, 올리고머 및 고분자의 경우 용액 공정이 가능하다. 증착 공정의 경우, 진공이 필수여서 공정 단가 상승, 대면적 및 유연성이 어려운 단점을 가지고 있다. 이에 반해 용액 공정은 진공이 필요 없기 때문에 공정 단가를 낮출수 있고 대면적 및 유연성이 가능한 장점을 가지고 있다.
- [0005] 이러한, 용액 공정이 가능한 고분자 및 올리고머 발광 소자를 구현하기 위해 많은 연구가 진행되고 있지만, 현재는 증착 공정에 의한 OLED 소자에 비해 낮은 효율을 나타내고 있다. 이는 증착 공정을 통해 여러 가지 전자 수송층(electron transport layer) 및 정공 수송층(hole transport layer)을 도입하기 때문이다.
- [0006] 이에 대해 발광층의 모폴로지에 영향을 미치지 않는 알코올 용액 공정이 가능한 고분자 전자 수송층에 대한 연구 및 개발이 이루어지고 있다(Adv. Mater. 2007, 19, 2010-2014). 그러나, 이러한 고분자의 경우, 고분자의 견고한 주축로 인해 알코올류에 좋은 용해도를 갖지 않고 있다. 또한 고분자의 경우 정제가 어려운 단점을 가지고 있다.
- [0007] 또한, 종래의 전자 수송 소재 중 폴리머 타입의 전자 수송 재료의 경우, 용매에 분산된 나노 입자들(NPs) 형태의 산화 금속계를 사용하기도 하나, 플렉서블 기판의 변형 한계인 140~150°C 이상의 고온에서 장시간의 건조 및 소성 공정이 필요하여, 합성 수율 및 재현성이 낮은 단점을 가지고 있다.
- [0008] 2011년 독일의 Guillermo C. Bazan 교수팀은 전자수송층(ETL, Electron Transport Layer)으로서, 단순한 티오펜 유도체 기반의 공액 고분자 전해질(Conjugated Polyelectrolytes : CPE), 폴리[3-(6-트리메틸암모늄헥실)티오펜](P3TMAHT)과 PF2/6-b-P3TMAHT(폴리(9,9-비스(2-에틸헥실)-플루오렌)-b-폴리[3-(6-트리메틸암모늄헥실)티오펜]) 두 종을 합성하여 이를 각각 적용함으로써, 일함수를 낮추어 주고 분자와 계면의 쌍극자-쌍극자(dipole-dipole)를 형성함으로써 효율을 각각 약 16%, 22% 증가시켜, PF2/6-b-P3TMAHT 경우, 개로 전압(Voc)=0.89V, Jsc=10.6mA/cm², 필 팩터(FF)=0.67, 전력 변환 효율(PCE)=6.50%에 도달한 연구 결과가 보고되어 있다(J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 8416-8419).
- [0009] 2013년 중국의 Xiwen Chen 교수팀은 ETL로서 알코올 가용성 다분지 폴리머(alcohol soluble hyperbranched polymer)인 HBPFN을 합성하여 이를 적용함으로써, 전극산화물과, 전극의 일함수를 낮추어 주고 분자와 계면의 쌍극자-쌍극자를 형성함으로써 효율을 약 11% 증가시켜, Voc=0.78V, Jsc=18.01mA/cm², FF=0.538, PCE=7.55%에 도달한 연구 결과가 보고되어 있다(Adv. Mater. 2013, 25, 6889-6894).
- [0010] 2014년 영국의 Donal D.C. Bradley 교수팀은 ETL로서 알코올 가용성 CPE, PFN-OH(폴리[9,9-비스(6'(디에탄올아미노)헥실)-플루오렌])을 합성하여 이를 적용함으로써, 전극산화물과 전극의 일함수를 낮추어 주고 분자와 계면의 쌍극자-쌍극자를 형성함으로써 효율을 약 19% 증가시켜, Voc=0.90V, Jsc=11.20mA/cm², FF=0.59, PCE=5.95%에 도달한 연구 결과가 보고되어 있다.
- [0011] 그러나, 상기와 같은 종래의 기술들은 전자 수송 재료를 합성하는데 공정이 다소 복잡하고, 여전히 수율 및 재현성이 떨어지는 등의 단점을 가지고 있어 효율이 좋지 못하다.
- [0012] 이에 따라, 공정이 단순하고 수율 및 재현성이 우수하여 효율이 우수하면서도 전자의 주입 및 이동성이 우수하면서 용액 공정이 가능한 유기 전자 수송 재료에 대한 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 대한민국 특허등록공보 제10-1334204호

(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 일본 특허등록공보 제4188401호

비특허문헌

- [0014] (비특허문헌 0001) [비특허문헌 1] Adv. Mater. 2007, 19, 2010-2014
- (비특허문헌 0002) [비특허문헌 2] J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 8416-8419
- (비특허문헌 0003) [비특허문헌 3] Adv. Mater. 2013, 25, 6889-6894

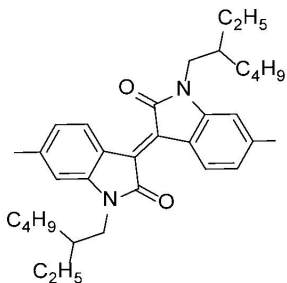
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 따라서, 본 발명의 목적은 이와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 알코올류에 높은 용해도를 갖는 작용기를 다양한 p 타입 또는 n 타입 유도체에 도입하고, 다양한 p 타입 또는 n 타입 유도체로 인해 분자간 상호작용을 극대화하여 효과적인 전자 수송을 할 수 있는 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 목적이 있다.
- [0016] 또한, 고분자 정제의 어려움을 해결하기 위해 상온에서 공정이 가능하여 높은 생산성을 가지며, 일함수 금속보다 산화 안정성이 뛰어나고, 용액 공정이 가능하며, 정제가 용이한 전자 수송 재료 및 이를 이용한 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 목적이 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 전자 수송 화합물을 사용하여 고효율, 장수명의 유기 전기 발광 소자를 제공하는데 다른 목적이 있다.

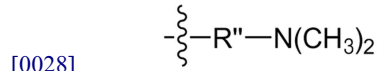
과제의 해결 수단

- [0018] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1 구체예에 따른 전자 수송 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다 :
- [0019] [화학식 I]
- [0020] $R_m - L_1 - Ar - L_2 - R'_n$
- [0021] (상기 화학식 I에서,
- [0022] 상기 Ar은 하기 화학식 1로 표시되며,
- [0023] [화학식 1]



- [0024]
- [0025] 상기 L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 C6 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 고리, 또는 황(S) 원자 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로 방향족 고리이고,
- [0026] 상기 R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 표시되며,

[0027] [화학식 2]

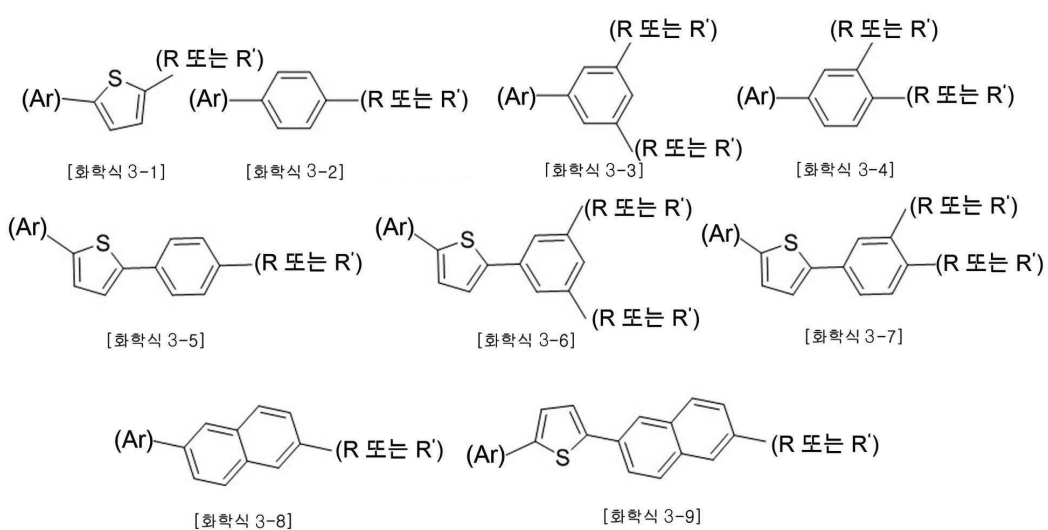


[0029] (상기 화학식 2에서, R^m는 직접결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 지환족기, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴기이다.)

[0030] 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고, m이 2인 경우, 2개의 R은 동일하거나 상이할 수 있고, n이 2인 경우, 2개의 R'는 동일하거나 상이할 수 있다.)

[0031] 상기 화학식 I에서, Ar은 원반상형 구조 또는 막대형 구조일 수 있다.

[0032] 상기 화학식 I에서, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 3-1 내지 3-9로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

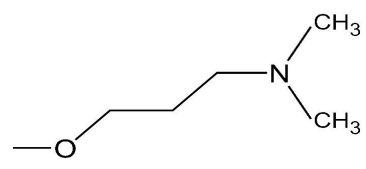


[0033] (상기 화학식 3-1 내지 3-9에서, (Ar)은 상기 화학식 I의 Ar에 결합되는 위치를 나타내고, (R 또는 R')는 상기 화학식 I의 R 또는 R'에 결합되는 위치를 나타낸다.)

[0035] 상기 화학식 I에서, L₁ 및 L₂는 모두 상기 화학식 3-2로 표시될 수 있다.

[0036] 상기 화학식 I에서, R 및 R'는 각각 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

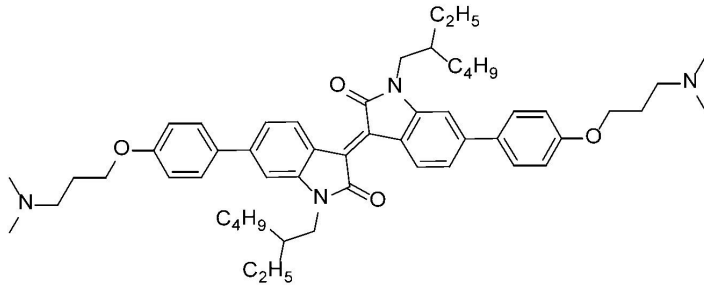
[0037] [화학식 4]



[0038] (상기 화학식 4에서, R 및 R'는 각각 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.)

[0039] 상기 화학식 I의 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0040] [화학식 5]



[0041]

[0042] 본 발명의 제2 구체예에 따른 유기 전기 발광 소자는 본 발명의 제1 구체예에 따른 전자 수송 재료를 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명에 따른 유기 전기 발광 소자는 다음을 포함할 수 있다 :

[0044] 기관;

[0045] 상기 기관 상에 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극; 및

[0046] 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하며, 본 발명의 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층.

[0047] 상기 유기 박막층은 발광층 및 전자 수송층 중 적어도 하나의 층을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 양극은 인듐주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐아연산화물, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 양극은 인듐주석산화물 상에 폴리티오펜계 전도성 고분자를 코팅한 것일 수 있다.

[0050] 상기 음극은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0051] 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 원반상형 또는 막대형 구조를 가지는 p 타입 유도체 또는 n 타입 유도체를 주쇄로 하고, 곁가지에 아민기를 도입하여 알코올계 용매에 대한 용해도를 향상시켜 용액 공정에 효과적으로 적용 가능하며, 분자간 상호작용이 극대화되어 전자 수송에 용이하다.

[0052] 또한, 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 OLED 소자에서 안정된 발광을 보이며, 그 발광효율이 우수하므로, 평판 및 플라스틱 디스플레이용 소자로 유용하게 이용될 수 있다.

[0053] 또한, 본 발명에 따른 전자 수송 재료는 OLED 소자와 반대원리인 OPV 소자에서 효과적인 전하 포집 및 표면 저항을 낮춤으로써 높은 효율을 나타내어 차세대 에너지원으로 유용하게 이용될 수 있다.

[0054] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 실시예 1의 유기 전자 수송 재료인 화합물 D의 UV 흡수 스펙트럼 데이터를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1의 유기 전자 수송 재료인 화합물 D의 전기화학적 특성을 평가한 CV(cyclic voltammetry) 그래프이다.

도 3은 실시예 1의 유기 전자 수송 재료인 화합물 D의 H-NMR 스펙트럼 데이터를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 유기 전자 수송 재료의 광전변환 특성을 측정하기 위해 제작한 유기 광전 소자 I-V 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구체

예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구체예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 발명의 구체예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0057] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0058] 본 명세서에서 용어, "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다.
- [0059] 또한 상기 치환된 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, 플루오로기, 트리플루오로메틸기 등의 C1 내지 C10 트리플루오로알킬기 또는 시아노기 중 인접한 두 개의 치환기가 융합되어 고리를 형성할 수도 있다.
- [0060] 본 명세서에서 용어, "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [0061] 본 명세서에서 용어, "이들의 조합"이란 별도의 정의가 없는 한, 둘 이상의 치환기가 연결기로 결합되어 있거나, 둘 이상의 치환기가 축합하여 결합되어 있는 것을 의미한다.
- [0062] 본 발명의 일 구체예에 의한 전자 수송 재료는 전자 특성을 가지는 p 타입 또는 n 타입 유도체를 주체로 하여 아민기를 도입한 유기 전계 단분자일 수 있다. 본 발명에서, 전자 특성이란 LUMO 준위를 따라 전도 특성을 가져 음극에서 형성된 전자의 발광층으로의 주입 및 발광층에서의 이동을 용이하게 하는 특성을 의미한다.

[0064] 이하, 본 발명에 따른 전자 수송 재료에 대하여 상세히 설명한다.

[0065] 구체적으로, 본 발명의 제1 구체예에 따른 전자 수송 재료는 하기 화학식 I로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다 :

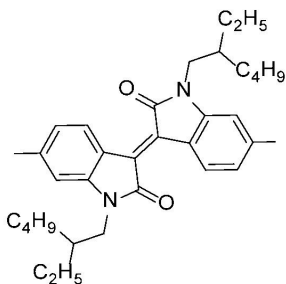
[0066] [화학식 I]



[0068] (상기 화학식 I에서,

[0069] 상기 Ar은 하기 화학식 1로 표시되며,

[0070] [화학식 1]

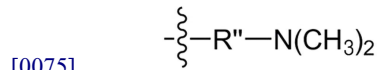


[0071]

[0072] 상기 L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 C6 내지 C20의 치환 또는 비치환된 방향족 고리기, 또는 황(S) 원자 1개 이상을 포함하는 치환 또는 비치환된 헤테로 방향족 고리기이고,

[0073] 상기 R 및 R'는 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 화학식 2로 표시되며,

[0074] [화학식 2]

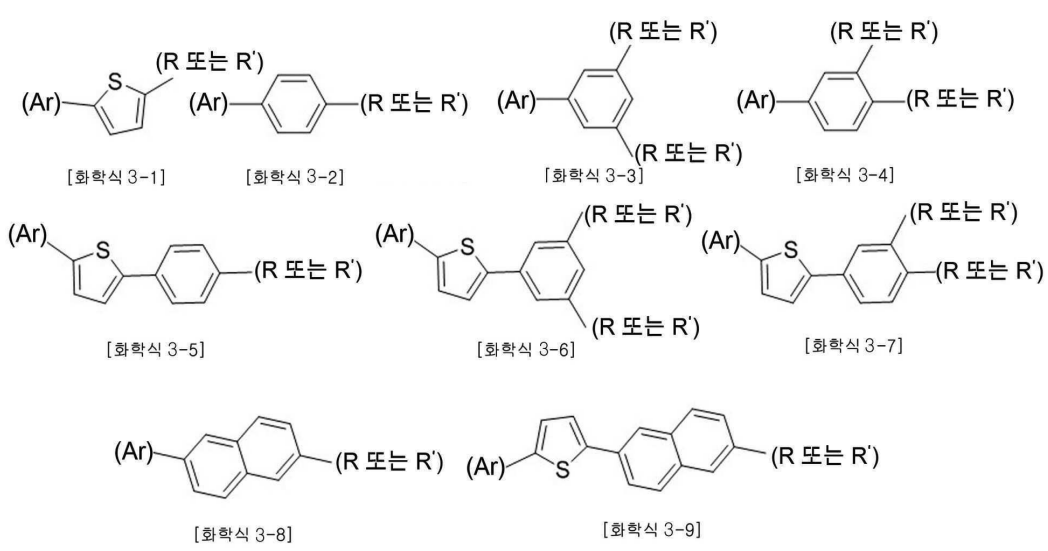


[0076] (상기 화학식 2에서, R''는 직접결합, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 지환족기, 치환 또는 비치환된 C4 내지 C30의 헤테로아릴기이다.)

[0077] 상기 m 및 n은 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이고, m이 2인 경우, 2개의 R은 동일하거나 상이할 수 있고, n이 2인 경우, 2개의 R'는 동일하거나 상이할 수 있다.)

[0078] 상기 화학식 I에서, Ar은 원반상형 구조 또는 막대형 구조일 수 있다.

[0079] 상기 화학식 I에서, L₁ 및 L₂는 각각 독립적으로 하기 화학식 3-1 내지 3-9로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으며, 하기 화학식 3-1 내지 3-9로 인하여 전자 수송 재료는 발광 특성, 전자 특성 및 열적 안정성을 가질 수 있게 된다.

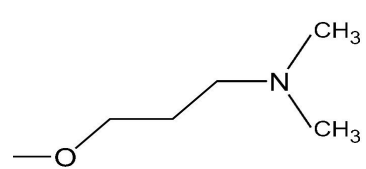


[0080] (상기 화학식 3-1 내지 3-9에서, (Ar)은 상기 화학식 I의 Ar에 결합되는 위치를 나타내고, (R 또는 R')는 상기 화학식 I의 R 또는 R'에 결합되는 위치를 나타낸다.)

[0082] 바람직하게는, 상기 화학식 I에서, L₁ 및 L₂는 모두 상기 화학식 3-2로 표시될 수 있다.

[0083] 상기 화학식 I에서, R 및 R'는 동일하거나, 상이하며, 바람직하게는 상기 R 및 R'은 각각 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

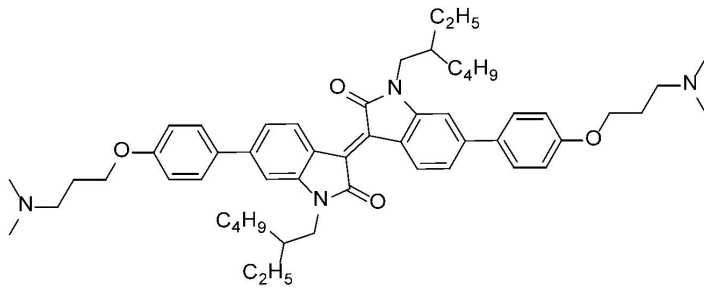
[0084] [화학식 4]



[0085] 상기 R 또는 R'의 도입으로 알코올류에 좋은 용해도를 가질 수 있게 하여 용액 공정에 용이하게 적용할 수 있어 고분자 정제가 용이하며, 분자간 상호작용을 향상시켜 전자 수송의 효율을 높일 수 있다.

[0087] 상기 화학식 I의 화합물은, 바람직하게는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0088] [화학식 5]



[0089]

[0090] 이하에서는 본 발명의 유기 전기 발광 소자에 대하여 상세히 설명한다.

[0091] 본 발명의 제2 구체예에 따른 유기 전기 발광 소자는 본 발명의 전자 수송 재료를 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 유기 전기 발광 소자는 기관, 전극 및 상술한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층을 포함하여 형성될 수 있다.

[0092] 더욱 구체적으로, 상기 유기 전기 발광 소자는

[0093] 기관;

[0094] 상기 기관 상에 양극 및 음극으로 이루어지는 한 쌍의 전극; 및

[0095] 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하며, 상술한 전자 수송 재료를 포함하는 유기 박막층을 포함할 수 있다.

[0096] 상기 유기 박막층은 발광층 및 전자 수송층 중 적어도 하나의 층을 포함할 수 있다.

[0097] 상기 양극은 인듐주석산화물, 아연산화물, 인듐산화물, 인듐아연산화물, 전도성 고분자 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함할 수 있으며, 구체적으로 양극은 인듐주석산화물 상에 폴리티오펜계 전도성 고분자를 코팅한 것일 수 있다.

[0098] 상기 폴리티오펜계 전도성 고분자는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)(PEDOT) 또는 PEDOT : 폴리스티렌 술폰산(PSS)일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 PEDOT : PSS일 수 있다.

[0099] 상기 음극은 알루미늄, 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 칼륨, 티타늄 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질을 포함할 수 있으며, 알루미늄을 사용하는 것이 효과적이다. 경우에 따라 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0100] 상기 유기 박막층은 적어도 1 이상의 층을 포함할 수 있으며, 바람직하게 발광층 또는 전자 수송층 중 적어도 하나의 층을 포함할 수 있다. 상기 발광층 또는 전자 수송층은 상술한 상기 전자 수송 재료를 포함할 수 있으며, 발광층과 전자 수송층이 동시에 상기 전자 수송 재료를 포함할 수 있다.

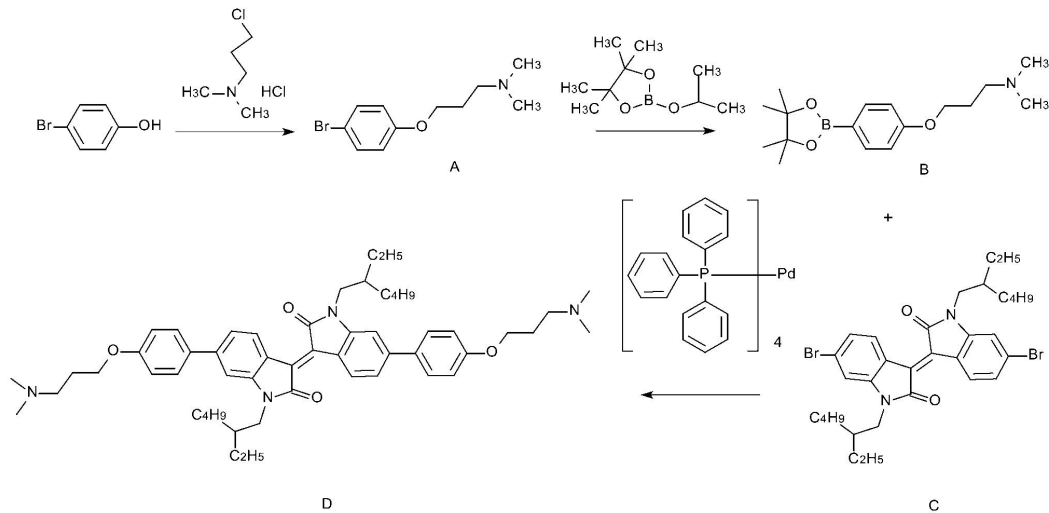
[0102] 이하, 본 발명에 의한 유기 전자 수송 재료 및 이를 이용하는 유기 전기 발광 소자의 우수한 효과를 입증하기 위하여 실시예를 살펴본다.

[0103] **실시예 1**

[0104] **[전자 수송 재료의 제조]**

[0105] 하기 반응식 1에 따라 화합물 D의 전자 수송 재료를 제조하는 방법을 설명한다.

[0106] [반응식 1]



[0107]

[0109] 제1 단계 : 화합물 A의 합성

[0110] 질소 분위기하에서 4-브로모페놀(알드리치사) 10g과 3-디메틸아미노프로필클로라이드 하이드로클로라이드(99%, Acros사) 27.4g 및 포타슘카보네이트(K₂CO₃) 23.9g을 디메틸포름아미드(dimethylformamide (DMF), 삼천사) 90mL에 넣어 90℃에서 48시간 교반하였다. 반응이 종결되면 물로 씻어준 후, 클로로포름으로 컬럼 정제하여 화합물 A 6.1g(수율 40.8 %)을 얻었다.

[0111] 제2 단계 : 화합물 B의 합성

[0112] 질소 분위기하에서, 화합물 A 3g을 건조된 THF 30mL에 녹이고, -78℃로 온도를 낮춘 후, 2.2당량의 노르말부틸리튬(n-BuLi, 알드리치사)을 서서히 첨가하였다. 그런 다음, 반응 혼합물을 2시간 동안 -78℃에서 교반한 다음, 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(알드리치사)을 첨가하고, 2시간 동안 -78℃에서 교반 후, 서서히 상온으로 온도를 높이면서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 유기물을 추출하고, 물로 씻은 후 컬럼 정제하여 화합물 B 1.6g(수율 45.0 %)을 얻었다.

[0114] 제3 단계 : 화합물 D의 합성

[0115] 상기에서 얻어진 화합물 B 0.39g과 화합물 C 0.3g을 1,4-다이옥산(알드리치사) 20mL에 녹인 후, 교반하여 완전히 녹인 다음 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(알드리치사) 0.35g을 첨가하여 교반한 후, 2몰 포타슘카보네이트(K₂CO₃, 알드리치사) 수용액 10mL를 넣어 90℃에서 48시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 클로로포름으로 추출한 후, 컬럼 정제하여 화합물 D(반응식 1 참조) 0.34g(수율 88%)를 얻었다.

[0117] [유기 전기 발광 소자의 제조]

[0118] 상기 합성한 전자 수송 재료인 화합물 D를 이용하여 다음과 같은 조건으로 유기 전기 발광 소자를 제작하였다. PEDOT : PSS는 0.45μm PTFE 실린지 필터를 이용하여 필터링하였으며, 셰이커(shaker)에서 교반하여 PEDOT와 PSS가 상분리 되는것을 막았다. 폴리머(폴리{4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b : 4,5-b'] 디티오펜-2,6-디일-alt-3-플루오로-2-[(2-에틸헥실)카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜-4,6-디일})는 클로로벤젠(chlorobenzene)에 0.5wt%의 농도로 용해시켜 24시간 교반하였으며, 5μm의 PTFE 실린지 필터를 이용하여 필터링하였다. 준비된 기판과 시료들을 글로브 박스(glove box)로 이송하였으며, 여러 조건으로 스핀 코팅(spin coating)하였다. 스핀 코팅 후, PEDOT : PSS는 약 110℃에서 약 20분, 상기 폴리머는 상온에서 약 1시간 동안 열처리하여 잔류 용매를 제거하였고, 그 위에 화합물 D(반응식 1 참조) 용액을 스핀 코팅하여 상온에서 열처리하여 잔류 용매 제거하고 광전변환면을 제외한 전극부분의 박막들을 지지하였다. 전극물질을 증착하기 위하여 열증착기(thermal

evaporator)의 고진공 챔버(1×10^{-6} torr 이하)로 이송하였으며, 알루미늄(Al)(5Å/s, 200nm)순으로 전극을 형성하였다.

[0120] **비교예 1**

[0121] ITO 기판 상에 PEDOT : PSS를 스핀 코팅하고 약 110°C에서 약 20분간 열처리 후, 폴리{4,8-비스[(2-에틸헥실)옥시]벤조[1,2-b : 4,5-b']디티오펜-2,6-디일-알트-3-플루오로-2-[(2-에틸헥실) 카르보닐]티에노[3,4-b]티오펜-4,6-디일}을 스핀 코팅하고 상온에서 약 1시간 동안 열처리하여 잔류 용매를 제거하였다. 이 후, 열증착기의 고진공 챔버에서 알루미늄(Al)(5Å/s, 200nm)으로 전극을 형성하여 유기 전기 발광 소자를 제조하였다.

[0122] 도 1은 상기 화합물 D의 UV 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 상기 도 1을 참조하면 브로드(broad)한 피크를 확인할 수 있어, 전자 수송에 효과적임을 알 수 있다. 이는 π - π 적층으로 인한 것으로 볼 수 있다.

[0123] 도 2는 상기 화합물 D의 전기화학적 특성을 평가한 사이클릭 볼타메트리 그래프이다. 계산 결과 각각의 HOMO level은 5.52eV, LUMO level은 3.60eV을 나타내었다. 적절한 HOMO level로 인해 정공 주입층으로도 용이하게 사용가능할 것으로 판단된다.

[0124] 도 3은 상기 화합물 D의 H-NMR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다. 화합물 D의 H-NMR을 살펴보면, 원하는 최종화합물이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

[0125] 도 4는 상기 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 유기 전기 발광 소자의 I-V 곡선 그래프이다. 상기 도 4를 참조하면, 실시예 1의 유기 광전 변환 소자 (구조 ITO/PEDOT : PSS/blend film/화합물 D/Al)는 비교예 1(구조 ITO/PEDOT : PSS/blend film/Al)의 유기 광전 변환 소자에 비하여 최대 42%까지 효율이 증가되는 것을 확인하였다.

[0126] 상기 도 4에 의한 실시예 1과 비교예 1에 따른 개로 전압(open circuit voltage, Voc), 단락 전류(short time current, Jsc), 필 팩터(fill factor, FF) 및 전력 변환 효율(power conversion efficiency; PCE)을 각각 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

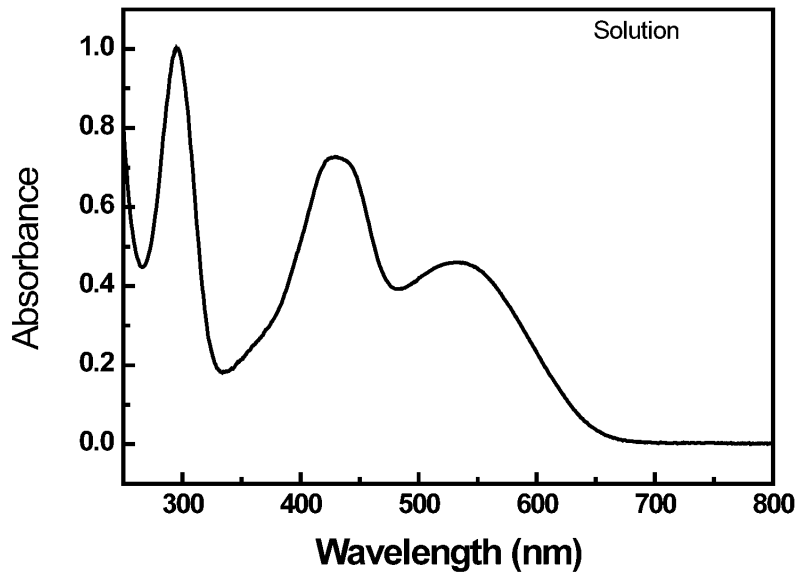
표 1

	Voc(V)	Current(mA/cm ²)	FF(%)	PCE(%)
비교예 1	0.575	12.0	60.8	4.5
실시예 1	0.696	13.9	62.2	6.4

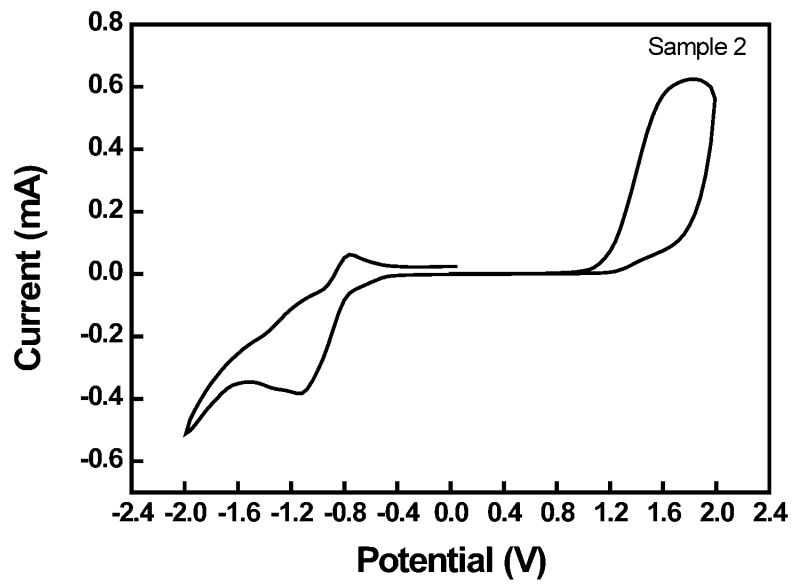
[0129] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 유기 전기 발광 소자는 비교예 1의 유기 전기 발광 소자에 비하여 개로 전압, 단락 전류, 필 팩터 및 전력 변환 효율에서 모두 우수한 효과를 나타냄을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



专利名称(译)	电子传输材料和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	KR1020190019254A	公开(公告)日	2019-02-27
申请号	KR1020170103765	申请日	2017-08-16
[标]申请(专利权)人(译)	可隆股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	隆工业株式会社		
[标]发明人	문정열 구자람 송호준 이상국		
发明人	문정열 구자람 송호준 이상국		
IPC分类号	H01L51/00 H01L51/50 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/0059 H01L51/5076 H01L51/5206 H01L51/00 H01L51/50 H01L51/52		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明包括盘状和棒状的p型和n型衍生物，其能够最大化分子间的相互作用，并具有溶于吡啶酮系主链的醇溶剂中的胺基结构和使用其的有机电致发光。它涉及一个元素。

